

PUB-NO: JP409170053A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09170053 A  
TITLE: FERRITIC STAINLESS STEEL EXCELLENT IN ANTIBACTERIAL CHARACTERISTIC AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: June 30, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME                      | COUNTRY |
|---------------------------|---------|
| HASEGAWA, <u>MORIHIRO</u> |         |
| MIYAKUSU, KATSUHISA       |         |
| NAKAMURA, SADAYUKI        |         |
| OKUBO, NAOTO              |         |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME                        | COUNTRY |
|-----------------------------|---------|
| NISSHIN <u>STEEL</u> CO LTD |         |

APPL-NO: JP07347735  
APPL-DATE: December 15, 1995

INT-CL (IPC): C22C 38/00; C21D 6/00; C21D 8/00; C22C 38/20; C22C 38/28; C22C 38/38

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a ferritic stainless steel provided with continuous antibacterial characteristic.

SOLUTION: In this ferritic stainless steel, 0.1% C, 2% Si, 2% Mn, 10-30% Cr, and 0.4-3% Cu are contained and Cu-enriched phases are precipitated in a proportion of 0.2vol.% in a matrix. This steel can further contain 0.02-1% Nb and/or Ti, and also one or 2 kinds among 3% Mo, 1% Al, 1% Zr, 1% V, 0.05% B, and 0.05% rare earth metal elements (REM) can be added. The Cu-enriched phases are precipitated by 0.2vol.% by means of aging treatment at 500-800°C after final annealing.

COPYRIGHT: (C)1997,JP0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-170053

(43) 公開日 平成9年(1997)6月30日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号  | F I           | 技術表示箇所  |
|---------------------------|-------|---------|---------------|---------|
| C 2 2 C 38/00             | 3 0 2 |         | C 2 2 C 38/00 | 3 0 2 Z |
| C 2 1 D 6/00              | 1 0 2 |         | C 2 1 D 6/00  | 1 0 2 E |
| 8/00                      |       | 9270-4K | 8/00          | E       |
| C 2 2 C 38/20             |       |         | C 2 2 C 38/20 |         |
| 38/28                     |       |         | 38/28         |         |

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-347735

(22) 出願日 平成7年(1995)12月15日

(71) 出願人 000004581

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(72) 発明者 長谷川 守弘

山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製  
鋼株式会社技術研究所内

(72) 発明者 宮楠 克久

山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製  
鋼株式会社技術研究所内

(72) 発明者 中村 定幸

山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製  
鋼株式会社技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 小倉 亘

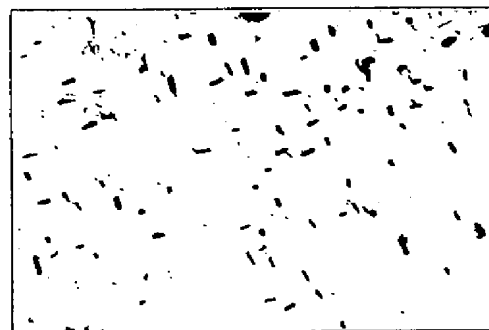
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌性に優れたフェライト系ステンレス鋼及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 持続性のある抗菌性を付与したフェライト系ステンレス鋼を得る。

【構成】 このフェライト系ステンレス鋼は、C：0.1%以下、Si：2%以下、Mn：2%以下、Cr：10～30%及びCu：0.4～3%を含み、マトリックス中にCuリッチ相が0.2体積%以上の割合で析出している。更に、0.02～1%のNb及び／又はTi含むことができ、Mo：3%以下、Al：1%以下、Zr：1%以下、V：1%以下、B：0.05%以下、希土類金属元素（REM）：0.05%以下の1種又は2種以上を添加しても良い。Cuリッチ相は、最終焼鈍後、500～800℃の時効処理によって0.2体積%以上析出させる。



1 μm

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 C：0.1重量%以下，Si：2重量%以下，Mn：2重量%以下，Cr：10～30重量%及びCu：0.4～3重量%を含み、マトリックス中にCuリッチ相が0.2体積%以上の割合で析出している抗菌性に優れたフェライト系ステンレス鋼。

【請求項2】 0.02～1重量%のNb及び／又はTiを含む請求項1記載のフェライト系ステンレス鋼。

【請求項3】 Mo：3重量%以下，Al：1重量%以下，Zr：1重量%以下，V：1重量%以下，B：0.05重量%以下，希土類金属元素（REM）：0.05重量%以下の1種又は2種以上を含む請求項1又は2記載のフェライト系ステンレス鋼。

【請求項4】 請求項1～3の何れかに記載の組成をもつフェライト系ステンレス鋼を冷間圧延し、最終焼鈍した後、500～800℃で時効処理を施し、Cuリッチ相を0.2体積%以上析出させる抗菌性に優れたフェライト系ステンレス鋼の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、厨房機器、電気機器、建築材料、機械機器、化学機器等の広範囲な分野において抗菌性が要求とされる用途に適したフェライト系ステンレス鋼及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】厨房機器、病院等で使用されている各種機材や、バス、電車等の輸送機関の手摺り用パイプ等では、一般環境における耐食性が要求されるため、SUS304に代表されるステンレス鋼が主として使用されている。しかし、黄色ブドウ球菌による院内感染が問題となってきた昨今、バス、電車等の不特定多数の人間が利用する環境においても衛生面の向上が求められている。これに伴って、各種機械、器具に使用される材料としても、一般構造材としての特性に止まらず、定期的な消毒等の感染防止を図る必要がない抗菌性等の機能を付与したメンテナンスフリーの材料が望まれている。抗菌性を付与した材料としては、特開平5-22820号公報、特開平6-10191号公報等で開示されているように、有機皮膜やめっきによる抗菌コートが一般的であった。しかし、抗菌コートは、皮膜の消失に応じて抗菌性が低下する欠点がある。抗菌性が消失した有機質は、栄養源となり却って細菌や雑菌を繁殖させる虞れもある。抗菌剤成分を混入した複合めっきを施したものは、めっき層の密着性が十分でなく、加工性を低下させる欠点がある。また、皮膜の溶解、摩耗、欠損等に起因して外観が低下すると共に、抗菌作用が低下する場合がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、Ag、Cu等の金属元素は、有効な抗菌作用を発揮することが知ら

れている。しかし、Agは、非常に高価で耐食性にも劣っていることから、腐食が予想される環境に曝される用途で使用されていない。他方、Cuは比較的安価な元素であり抗菌成分としても有効なことから、ステンレス鋼等の材料に添加して抗菌性を付与することが検討されている。本発明者等も、Cu添加による抗菌性の改善を種々検討し、ステンレス鋼表面のCu濃度を高めることによって抗菌性が改善されることを見出し、特願平6-209121号、特願平7-55069号で提案した。本発明は、先に提案したCuの作用を更に高めるべく案出されたものであり、Cuを主体とする第2相（以下、Cuリッチ相という）を所定量析出させることにより、優れた抗菌性をフェライト系ステンレス鋼に付与することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明のフェライト系ステンレス鋼は、その目的を達成するため、C：0.1重量%以下，Si：2重量%以下，Mn：2重量%以下，Cr：10～30重量%及びCu：0.4～3重量%を含み、マトリックス中にCuリッチ相が0.2体積%以上の割合で析出していることを特徴とする。本発明のフェライト系ステンレス鋼は、0.02～1重量%のNb及び／又はTiを含むことができる。更に、Mo：3重量%以下，Al：1重量%以下，Zr：1重量%以下，V：1重量%以下，B：0.05重量%以下，希土類金属元素（REM）：0.05重量%以下の1種又は2種以上を含んでも良い。このフェライト系ステンレス鋼は、所定の組成をもつフェライト系ステンレス鋼を冷間圧延し、最終焼鈍した後、500～800℃で時効処理を施し、Cuリッチ相を0.2体積%以上析出させることにより製造される。

## 【0005】

【作用】ステンレス鋼は、不動態皮膜と称されるCrを主とする水酸化物で覆われていることから、優れた耐食性を呈する。本発明者等は、有効な抗菌性を発現するCuをフェライト系ステンレス鋼に添加し、不動態皮膜中に含まれるCu量を測定すると共に、黄色ブドウ球菌を含む液の滴下による抗菌性を調査した。その結果、ある程度以上のCuを含有させたステンレス鋼は、抗菌性を備えていることが判った。しかし、鋼中に数%以下のCuを単に固溶させただけでは、抗菌性及びその持続性が必ずしも十分ではない場合がある。そこで、更に検討を重ねた結果、同一のCu含有量であっても、Cuの一部が図1に示すようなCuリッチ相として析出していると、表面のCu濃度が上昇すると共に、抗菌性も改善されることが判明した。有効な抗菌性を付与する上では、Cuリッチ相を0.2体積%以上の割合で析出させる必要がある。Cuリッチ相は、FCC構造をもつものやHCP構造をもつもの等がある。

【0006】Cuリッチ相を析出させる手段としては、

Cuリッチ相が析出し易い温度領域で時効等の等温加熱を施すこと、徐冷により析出温度域の通過時間をできるだけ長くすること等が考えられる。そこで、種々の条件について検討した結果、最終焼鈍後に500～800℃の範囲で時効処理すると析出が促進され、Cu添加量が低い場合でも良好な抗菌性が得られることを見出した。Ti、Nb等の炭窒化物や析出物を形成し易い元素を添加すると、これら析出物等の析出サイトとしてCuリッチ相がマトリックスに均一分散し易く、抗菌性及び製造性が改善される。Cuリッチ相の析出量と表面Cu濃度との関係を更に調査した結果、表面の一部にCuリッチ相が存在し、この部分においてはCrを主体とする不動態皮膜が存在せず、結果的に抗菌性に有効なCuの溶出が容易になったものと推察された。

【0007】以下、本発明フェライト系ステンレス鋼に含まれる合金元素及びその含有量等について説明する。  
C：0.1重量%以下

フェライト系ステンレス鋼の強度を向上させると共に、本発明では、Cr炭化物の生成により $\epsilon$ -Cu相の析出を均一分散させる有効な合金元素である。しかし、Cの過剰添加は製造性や耐食性を劣化させるため、上限を0.1重量%に規制した。

Si：2重量%以下

耐食性及び強度を改善する合金元素であるが、過剰添加は製造性を劣化させる原因となるので、上限を2重量%に規制した。

Mn：2重量%以下

製造性を改善すると共に、鋼中の有害なSをMnSとして固定する合金元素である。しかし、過剰添加により耐食性が劣化することから、上限を2重量%に規制した。

【0008】Cr：10～30重量%

フェライト系ステンレス鋼の耐食性を維持するために重要な合金元素であって、10重量%以上が必要とされる。しかし、30重量%を超える多量のCrは、製造性を悪化させる。

Cu：0.4～3重量% 及び Cuリッチ相：0.2体積%以上

本発明のフェライト系ステンレス鋼において最も重要な合金元素であり、良好な抗菌性を維持するために0.2体積%以上のCuリッチ相が析出していることが必要である。0.2体積%以上のCuリッチ相を析出させるためには、0.4重量%以上のCu添加が必要である。しかし、過剰添加により製造性や耐食性が低下するので、Cu含有量の上限を3重量%に規制した。また、Cuリッチ相は、析出物の大きさが特に限定されるものでないが、製品表面全体において均等に抗菌性を発揮させるためには、析出相が適宜に分散して分布していることが好ましい。

【0009】Nb及び／又はTi：0.02～1重量%  
必要に応じて添加される合金元素であり、析出物とな

て、その周囲に $\epsilon$ -Cu相を均一析出させる作用を呈する。このような作用は、0.02重量%以上で顕著になる。しかし、1重量%を超える過剰添加は、製造性や加工性を低下させる。

Mo：3重量%以下

必要に応じて添加される合金元素であり、耐食性及び強度を向上させる作用を呈する。しかし、3重量%を超える過剰添加は、製造性や加工性を低下させる。

Al：1重量%以下

必要に応じて添加される合金元素であり、Moと同様に耐食性を向上させる作用を呈する。しかし、1重量%を超える過剰添加は、製造性や加工性を低下させる。

【0010】Zr：1重量%以下

必要に応じて添加される合金元素であり、炭窒化物を形成し、鋼材の強度を向上させる作用を呈する。しかし、1重量%を超える過剰添加は、製造性や加工性を低下させる。

V：1重量%以下

必要に応じて添加される合金元素であり、Zrと同様に炭窒化物を形成し、鋼材の強度を向上させる作用を呈する。しかし、1重量%を超える過剰添加は、製造性や加工性を低下させる。

B：0.05重量%以下

必要に応じて添加される合金元素であり、熱間加工性を改善する作用を呈する。しかし、0.05重量%を超える過剰添加は、逆に熱間加工性が低下する原因となる。

【0011】希土類金属元素(REM)：0.05重量%以下

必要に応じて添加される合金元素であり、Bと同様に熱間加工性を改善する作用を呈する。しかし、0.05重量%を超える過剰添加は、逆に熱間加工性が低下する原因となる。

時効処理：500～800℃

Cuリッチ相を析出させるためには、500～800℃の時効処理が有効である。時効処理温度が低くなるほど、マトリックス中の固溶Cu量が少なくなり、Cuリッチ相の析出量が多くなる。しかし、低過ぎる時効処理温度では、拡散速度が遅くなり、析出量が逆に減少する。温度条件を変えて種々の時効処理を施し、抗菌性に有効な温度範囲を検討した結果、500～800℃が工業的に有効な温度範囲であることが判った。

【0012】

【実施例】表1及び表2に示した組成を持つフェライト系ステンレス鋼を30kg真空溶解炉で溶製し、鍛造及び熱延後に焼鈍を施し、熱延焼鈍板を得た。そして、冷延及び焼鈍を繰り返して、最終的に板厚0.5～1.0mmの冷延焼鈍板を得た。一部の板については、1時間の時効処理を施した。得られた供試材を透過型電子顕微鏡で観察した。たとえば、K4鋼を800℃で1時間時効処理した供試材を薄膜サンプルにした後で観察した

ものでは、図1の観察結果にみられるように、Cuリッチ相( $\epsilon$ -Cu相)が均一且つ微細に分散析出していた。このように $\epsilon$ -Cu相が均一且つ微細に分散析出した組織をもつものほど、優れた抗菌性を呈した。また、この観察結果から $\epsilon$ -Cu相の析出量を定量した。

【0013】抗菌性試験には、Staphylococcus aureus IFO12732(黄色ブドウ球菌)を普通ブイヨン培地で35℃、16~24時間振盪培養し、培養液を用意した。培養液を滅菌リン酸緩衝液で20,000倍に希釈し、菌液を調製した。5cm×10cmの試験片を#400研磨した表面に菌液1mlを滴下し、25℃で24時間保存した。保存後、試験片を\*

\*SCDLP培地(日本製薬株式会社製)9mlで洗い流し、得られた液について標準寒天培地を用いた混釈平板培養法(35℃、2日間培養)で生菌数をカウントした。また、参照としてシャーレに菌液を直接滴下し、同様に生菌数をカウントした。生菌が検出されなかったものを◎、参照の生菌数と比較して95%以上が死滅したものを○、60~95%未満の範囲で死滅したものを△、60%未満の死滅量であったものを×として評価した。評価結果を、 $\epsilon$ -Cu相と併せて表1及び表2に示す。

【0014】

表1: 各種ステンレス鋼の成分及び時効処理が $\epsilon$ -Cu相の析出量及び抗菌性に及ぼす影響 (本発明例)

| 鋼種<br>番号 | 合金成分及び含有量 (重量%) |      |      |      |      |      |      |      |      |          | 時効温度<br>(℃) | $\epsilon$ -Cu量<br>(体積%) | 抗菌性 |
|----------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|----------|-------------|--------------------------|-----|
|          | C               | Si   | Mn   | Ni   | Cr   | N    | Cu   | Nb   | Ti   | その他の元素   |             |                          |     |
| K1       | 0.01            | 0.31 | 0.20 | 0.10 | 16.8 | 0.01 | 0.48 | 0.37 | —    | —        | 600         | 0.25                     | ◎   |
| K2       | 0.01            | 0.31 | 0.20 | 0.10 | 16.9 | 0.01 | 1.00 | 0.37 | —    | —        | 700         | 0.46                     | ◎   |
| K3       | 0.01            | 0.31 | 0.20 | 0.10 | 16.8 | 0.01 | 1.50 | 0.37 | —    | —        | 500         | 0.78                     | ◎   |
| K4       | 0.01            | 0.31 | 0.20 | 0.10 | 16.7 | 0.01 | 2.02 | 0.87 | —    | —        | 800         | 2.02                     | ◎   |
| K5       | 0.01            | 1.86 | 0.20 | 0.10 | 16.6 | 0.01 | 0.51 | 0.37 | —    | —        | 700         | 0.31                     | ◎   |
| K6       | 0.07            | 1.86 | 0.33 | 0.22 | 16.2 | 0.02 | 1.00 | —    | 0.05 | B:0.02   | 700         | 0.30                     | ◎   |
| K7       | 0.06            | 1.02 | 0.30 | 0.21 | 16.1 | 0.01 | 1.55 | —    | 0.45 | B:0.01   | 700         | 0.55                     | ◎   |
| K8       | 0.01            | 0.33 | 1.77 | 0.11 | 23.5 | 0.01 | 2.77 | —    | 0.82 | —        | 800         | 1.72                     | ◎   |
| K9       | 0.01            | 0.20 | 0.21 | 0.10 | 11.0 | 0.01 | 1.01 | —    | —    | Mo:2.69  | 700         | 0.22                     | ○   |
| K10      | 0.01            | 0.20 | 0.20 | 0.09 | 13.1 | 0.01 | 1.00 | —    | —    | Al:0.81  | 700         | 0.28                     | ○   |
| K11      | 0.01            | 0.29 | 0.22 | 0.10 | 13.0 | 0.01 | 1.51 | —    | —    | V:0.90   | 600         | 0.81                     | ◎   |
| K12      | 0.01            | 0.30 | 0.20 | 0.10 | 12.8 | 0.02 | 1.02 | —    | —    | Zr:0.79  | 600         | 0.44                     | ◎   |
| K13      | 0.01            | 0.31 | 0.21 | 0.10 | 28.1 | 0.01 | 1.48 | —    | —    | REM:0.02 | 700         | 0.29                     | ○   |

【0015】

表2: 各種ステンレス鋼の成分及び時効処理が $\epsilon$ -Cu相の析出量及び抗菌性に及ぼす影響 (比較例)

| 鋼種<br>番号 | 合金成分及び含有量 (重量%) |      |      |      |      |      |      |      |      |        | 時効温度<br>(℃) | $\epsilon$ -Cu量<br>(体積%) | 抗菌性 |
|----------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|--------|-------------|--------------------------|-----|
|          | C               | Si   | Mn   | Ni   | Cr   | N    | Cu   | Nb   | Ti   | その他の元素 |             |                          |     |
| K14      | 0.01            | 0.27 | 0.22 | 0.11 | 11.2 | 0.01 | 0.01 | —    | —    | —      | なし          | 0.02                     | ×   |
| K15      | 0.01            | 0.30 | 0.20 | 0.11 | 16.6 | 0.01 | 0.01 | 0.37 | —    | —      | なし          | 0.01                     | ×   |
| K16      | 0.01            | 0.31 | 0.20 | 0.10 | 16.5 | 0.01 | 0.27 | 0.35 | —    | —      | なし          | 0.07                     | △   |
| K1       | 0.01            | 0.31 | 0.20 | 0.10 | 16.8 | 0.01 | 0.48 | 0.37 | —    | —      | なし          | 0.05                     | △   |
| K2       | 0.01            | 0.31 | 0.20 | 0.10 | 16.9 | 0.01 | 1.00 | 0.37 | —    | —      | なし          | 0.08                     | △   |
| K3       | 0.01            | 0.31 | 0.20 | 0.10 | 16.8 | 0.01 | 1.50 | 0.37 | —    | —      | 400         | 0.07                     | △   |
| K4       | 0.01            | 0.31 | 0.20 | 0.10 | 16.7 | 0.01 | 2.02 | 0.87 | —    | —      | 900         | 0.18                     | △   |
| K17      | 0.06            | 0.46 | 0.30 | 0.21 | 16.3 | 0.01 | 0.01 | —    | 0.01 | B:0.01 | 500         | 0.07                     | ×   |
| K18      | 0.06            | 0.42 | 0.31 | 0.15 | 16.5 | 0.01 | 0.25 | —    | 0.01 | B:0.01 | 600         | 0.06                     | ×   |

【0016】表1から明らかなように、0.4重量%以上のCuが添加され且つ $\epsilon$ -Cu相が0.2体積%以上析出している材料は、優れた抗菌性を呈していることが\*

判る。これに対し、Cu含有量が0.4重量%未満である表2のK14~K16では、 $\epsilon$ -Cu相の析出量が少なく、低い抗菌性を示した。同レベルのCu含有量であ

っても $\epsilon$ -Cu相析出用時効処理を施していない表2の試験番号K1、K2では、抗菌性に若干の改善がみられるものの、十分な抗菌性が得られなかった。0.4重量%以上のCuを添加したものでも、400℃で時効処理した表2のK3及び900℃で時効処理した表2のK4では、 $\epsilon$ -Cu相の析出量が0.2体積%未満になっており、抗菌性が不足していた。また、本発明で規定した温度範囲で時効処理した表2のK17及びK18では、Cu含有量が不足していることから抗菌性も劣っていた。

【0017】

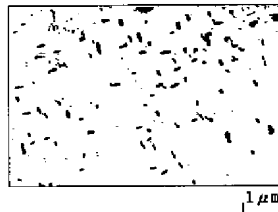
【発明の効果】以上に説明したように、本発明のフェラ

イト系ステンレス鋼では、素材のCu含有量を規制すると共に、所定量のCuリッチ相を析出させることにより、無垢材での優れた抗菌性を発現させている。このようにして抗菌性が付与されたフェライト系ステンレス鋼は、長期間にわたって優れた特性を持続させることから、厨房機器、病院で使用される器材、バスや電車等の輸送機関の手摺り等の抗菌性が必要とされる分野で使用され、生活環境が改善される。

【図面の簡単な説明】

- 10 【図1】 800℃×1時間の時効処理したCu含有フェライト系ステンレス鋼供試材を透過型電子顕微鏡で観察した組織

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C22C 38/38

識別記号 庁内整理番号

F I  
C22C 38/38

技術表示箇所

(72)発明者 大久保 直人  
山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製  
鋼株式会社技術研究所内